Ueber

Strychninoxäthyl-Verbindungen und über Sulfomaleïnsäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde in den Naturwissenschaften

unter dem Præsidium

von

Dr. Adolph Strecker

ordentl. Professor der Chemie an der Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Rudolph Messel

aus Darmstadt.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Tübingen, 1870.

Druck von Heinrich Laupp.

Ueber

Strychninoxäthyl-Verbindungen und über Sulfomaleïnsäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde in den Naturwissenschaften

unter dem Präsidium

von

Dr. Adolph Strecker

ordentl. Professor der Chemie an der Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Rudolph Messel

aus Darmstadt.

Tübingen, 1870.

Druck von Heinrich Laupp.

Herrn

W. F. Nöllner

in dankbarer Verehrung gewidmet

Der Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550006_0080

Strychninoxäthyl-Verbindungen.

Wie Wurtz gezeigt hat, vereinigt sich das salzsaure Aethylenoxyd mit Trimethylamin zu dem Chlorid einer Ammoniumbase, welche mit dem aus der Galle, Gehirn und Eidotter dargestellten Cholin (Neurin) identisch ist.

Es war nun zu versuchen, ob auch complicirtere Nitrilbasen sich in analoger Weise mit salzsaurem Aethylenoxyd vereinigen würden.

Das zu diesem Zwecke nöthige salzsaure Aethylenoxyd stellte ich mir auf folgende Weise dar.

In einer mit Steigeröhre versehenen Retorte erhitzte ich Aethylenalkohol zum Kochen, während ein Strom trocknen Salzsäuregases durchgeleitet wurde. Der weniger flüchtige Aethylenalkohol verdichtete sich hierbei und floss zurück, während das flüchtigere salzsaure Aethylenoxyd überdestillirte.

Bei mehrmaliger Rectification des Inhaltes der Vorlage fiel mir ausser dem bei 128° siedenden salzsauren Aethylenoxyd ein Körper auf, welcher zwischen 97° und 115° überging.

Durch öfteres Fractioniren wurde daraus eine zwischen 107 bis 108° ziemlich constant siedende Flüssigkeit erhalten, welche durchaus neutral reagirte, etwas dickflüssig war und sich fettig anfühlte; sie hatte einen

süsslichen, brennenden Geschmack und einen angenehm aromatischen Geruch.

Bei einer Chlorbestimmung nach Carius Methode durch Erhitzen mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd in zugeschmolzener Glasröhre ergaben

I. 0,1955 Grm. Substanz 0,1278 Grm. Chlorsilber, entsprechend 16,16% Chlor.

Drei Verbrennungen wurden mit Kupferoxyd, chlorsaurem Kali und vorgelegtem metallischen Kupfer ausgeführt.

II. 0,2984 Grm. Substanz ergaben 0,1840 Grm. Kohlensäure, entsprechend 16,76% Kohlenstoff und 0,2350 Grm. Wasser, entsprechend 8,74% Wasserstoff.

III. 0,3800 Grm Substanz ergaben 0,2260 Grm. Kohlensäure, entsprechend 16,24% Kohlenstoff.

IV. 0,1925 Grm. Substanz ergaben 0,1170 Grm. Kohlensäure, entsprechend 16,63% Kohlenstoff und 0,1555 Grm. Wasser, entsprechend 8,95% Wasserstoff.

Die Gesammtanalyse ergab also in Procenten:

	I	II	III	IV
C	—	16,76	16,24	16,63
H	—	8,74	—	8,95
Cl	16,16	—	—	—
O	—	—	—	—

Hieraus berechnet sich als einfachste Formel $C_8H_{20}O_8Cl$ und scheint hiernach das fragliche Nebenprodukt eine durch Destillation nicht zu trennende Mischung von Aethylenalkohol, Wasser und salzsaurem Aethylenoxyd in dem Verhältniss

$$C_2 H_6 O_2$$
$$C_4 H_{10} O_2 Cl_2$$
$$H_{24} O_{12}$$
$$\overline{C_6 H_{40} O_{16} Cl_2}$$

zu sein.

Durch Rectification über Chlorcalcium versuchte ich das Wasser von dieser Verbindung zu trennen.

Das Chlorcalcium wurde schon in der Kälte in reichlichem Maasse gelöst, noch mehr bei schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade.

Beim stärkeren Erhitzen theilte sich die Flüssigkeit plötzlich unter sehr heftigem Stossen in zwei fast gleich grosse Schichten, welche noch warm mit einer Pipette getrennt wurden, da sie sich beim Erkalten wieder mischten.

Auffallender Weise zeigten beide Theile den früheren Siedepunkt von 107—108° (im Dampf), selbst beim Ueberdestilliren der letzten Spuren von der Flüssigkeit war derselbe nicht über 115—118° gestiegen.

Zur weiteren Charakterisirung der Verbindung zerlegte ich die wieder vereinten Destillate durch langsames Zutretenlassen zu erwärmter concentrirter Kalilauge, und erhielt hierbei in einer gut abgekühlten Vorlage eine feste theilweise krystallinische Masse, die aus Eis und Aethylenoxyd bestand.

Bei schwachem Erwärmen im Wasserbade destillirte daraus in eine stark abgekühlte Vorlage reines Aethylenoxyd über.

Strychninoxäthylchlorid.

Es war nach Analogie mit der Bildung des Cholins, welche nach der Gleichung

$$C_2H_4(OH)Cl + N(CH_3)_3 = \begin{matrix} CH_2(OH) \\ | \\ CH_2N(CH_3)_3Cl \end{matrix}$$

erfolgt, zu erwarten, dass das Strychnin sich nach folgender Gleichung mit dem salzsauren Aethylenoxyd vereinigen würde:

$$C_{21}H_{22}N_2O_2 + C_2H_4(OH)Cl = C_{23}H_{27}N_2O_3Cl.$$

Die Darstellung gelingt leicht nach folgendem Verfahren:

10 Grm. gepulvertes Strychnin werden mit 2,4 Grm. salzsaurem Aethylenoxyd und Weingeist in einer verschlossenen Glasröhre auf 120 bis 160° ungefähr einen Tag lang erhitzt und dann langsam erkalten lassen.

Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich kein Druck. Ich habe nur einmal das Entweichen einer Spur eines brennbaren Gases, wahrscheinlich Aethylenoxyd wahrgenommen.

An der Wandung der Röhre hatten sich beim Erkalten grosse prismatische Krystalle der neuen Verbindung angesetzt.

Der Inhalt der Röhre wurde mit Weingeist ausgespült, durch Erwärmen in einer Porzellanschale der Weingeist entfernt und der Rückstand mit kaltem Wasser ausgezogen.

Hierbei blieb das wenige unzersetzte Strychnin zurück, die leicht lösliche Chlorverbindung krystallisirte aus der concentrirten Lösung in weissen seideglänzenden Büscheln.

Von den lufttrockenen Krystallen verloren bei 100°

1,2090 Grm. 0,0520 Grm. Wasser, entsprechend 4,3% Wasser.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Resultate.

0,4490 Grm. lieferten 0,1549 Grm. Chlorsilber, entsprechend 8,53% Chlor.

Zwei Verbrennungen, welche mit chromsaurem Blei, Kupferoxyd und vorgelegtem metallischen Kupfer ausgeführt wurden, ergaben:

0,2770 Grm. 0,6715 Grm. Kohlensäure, entsprechend 66,21% Kohlenstoff; und 0,1710 Grm. Wasser, entsprechend 6,86% Wasserstoff.

0,2370 Grm. lieferten 0,5775 Grm. Kohlensäure, entsprechend 66,46% Kohlenstoff; und 0,1435 Grm. Wasser, entsprechend 6,72% Wasserstoff.

Bei der Stickstoffbestimmung mittelst Natronkalk gaben

0,2120 Grm. Substanz 0,0995 Grm. Platin, entsprechend 6,64% Stickstoff.

Zusammenstellung der Resultate in Procenten:

		Berechnet.	Gefunden.	
C_{28}	= 276	66,58	66,21	66,46
H_{27}	= 27	6,51	6,86	6,72
N_2	= 28	6,76	6,64	—
Cl	= 35,5	8,56	8,53	—
O_3	= 48	11,59	—	—
	414,5	100,00		
H_2O	18			
	432,5	4,16 Wasser.	4,30 Wasser.	

Die wässerige Lösung des vorstehenden Salzes giebt auf Zusatz von Ammoniak keinen Niederschlag.

Chromsaures Kali und concentrirte Schwefelsäure färben dieselbe schön violett, bei längerem Stehen verschwindet die Farbe wieder.

Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure oxydirt oder nitrirt sich die Verbindung; bei nachherigem Vermischen mit Wasser entsteht ein gelber flockiger Niederschlag. Das Strychnin giebt eine ähnliche Reaction, so dass vielleicht zunächst Strychnin bei obigem Process zurückgebildet wird.

Wendet man nur verdünnte Salpetersäure an, so färbt sich die Flüssigkeit schön gelb, auf Zusatz von Wasser entsteht dann kein Niederschlag, dagegen führt Zinnchlorür die Farbe in Roth über.

Platinchlorid fällt selbst aus sehr verdünnten Lösungen ein krystallinisches schön orangefarbenes Doppelsalz.

0,3575 Grm. dieses bei 110° getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0,0605 Grm. Platin, entsprechend 16,92% Platin.

Berechnet aus der Formel $C_{23}H_{27}N_2O_3Cl + PtCl_2$

	Berechnet.	Gefunden.
Platin	16,94%	16,92%

0,7155 Grm. des lufttrockenen Doppelsalzes verloren bei 110° 0,0055 Grm. Wasser gleich 0,768%, wohl nur hygroscopisches Wasser.

Eine concentrirte Lösung des Chlorids giebt mit Schwefelcyankalium nach 12stündigem Stehen grosse durchsichtige Krystalle, welche an der Wand des Gefässes ziemlich fest haften, in verdünnter Lösung dauert

die Bildung der Krystalle viel länger und diese sind dann meist klein und nicht so gut ausgebildet.

Jodkalium erzeugt in der Lösung des Chlorids sogleich keinen Niederschlag; nach 12stündigem Stehen hatten sich lange durchsichtige Krystallnadeln (des Jodids) ausgeschieden.

Wird das Chlor des Chlorids vorsichtig durch salpetersaures Silberoxyd ausgefällt, so erhält man aus der ziemlich concentrirten Lösung harte Krystallnadeln des Strychninoxäthylnitrates.

Die drei letztbeschriebenen Verbindungen wurden keiner Analyse unterworfen, sondern nur auf ihre Reinheit, d. h. Abwesenheit von Strychnin durch Versetzen mit Ammoniak geprüft.

Strychninoxäthylsulfat.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde die Lösung der Chlorverbindung mit schwefelsaurem Silberoxyd kurze Zeit gekocht und das hierbei in Lösung gegangene Silber mit Schwefelwasserstoff niedergeschlagen.

Erst bei starker Concentration bilden sich im Filtrat vollkommen weisse grosse Krystalle des Sulfates.

Dieses Salz ist in Wasser ausnehmend löslich, ebenfalls löst es sich leicht in warmem Weingeist, aus der weingeistigen Lösung scheidet es sich aber beim Erkalten sofort in kleinen warzenförmigen undeutlichen Krystallen ab.

Die Formel leitet sich aus seiner Bildungsweise folgender Maassen ab:

$2\,(C_{23}H_{27}N_2O_3Cl) + SO_4Ag_2 = (C_{23}H_{27}N_2O_3)_2SO_4 + 2\,AgCl.$

Dieselbe verlangt 9,37% Schwefelsäure (SO_3).

0,9860 Grm. Substanz verloren bei 100° 0,0855 Grm. Wasser, entsprechend 8,67% Wasser.

0,412 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,1135 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 9,46% Schwefelsäure.

	Berechnet.	Gefunden.
Schwefelsäure	9,37%	9,46%
2 Molek. Wasser	8,67 „	7,8 „

Strychninoxäthylhydrat.

Ich versuchte zuerst die Base aus ihrer Chlorverbindung durch Behandlung ihrer wässrigen Lösung mit Silberoxyd zu isoliren.

Es muss hierbei Erwärmen, sowie ein Ueberschuss von Silberoxyd vermieden werden, weil die freie Base dadurch leicht verändert wird, die Flüssigkeit nimmt dann eine tief rothe Färbung an.

Das von Chlorsilber getrennte stark alkalisch reagirende Filtrat wurde etwas eingeengt, worauf es unter der Luftpumpe zu einer breiartigen Masse erstarrte.

Diese war in Wasser leicht löslich, Weingeist fällte daraus ein schmutzig weisses Pulver. Die wässrige Lösung dieses Pulvers war, frisch bereitet, ohne jegliche Reaction auf Lacmuspapier und absolut geschmacklos, während sämmtliche vorher erwähnten Verbindungen einen eigenthümlichen, anfangs süsslichen, dann scharf bitteren Geschmack haben.

Salpetersaures Silberoxyd erzeugte beim Zusammenstehen mit der wässerigen Lösung dieses Körpers einen schwarzen Niederschlag, während sich die Flüssigkeit

grün färbte. Ammoniak gab in dem Filtrate keinen Niederschlag.

Mit Chlorbaryum und Ammoniak versetzt schieden sich nach einiger Zeit weisse körnige Krystalle aus.

Ammoniak allein veränderte die Lösung nicht.

Platinchlorid fällte sowohl die freie, als die mit Salzsäure versetzte Verbindung.

Von letzterem Salze hinterliessen 0,1922 Grm. beim Glühen 0,0333 Grm. metallisches Platin, entsprechend 17,32% Platin.

Es scheint, dass bei der Zerlegung des Chlorids mit Silberoxyd zugleich ein Theil der Base unter Austreten von Wasser sich in eine Vinylverbindung verwandelt hatte, ähnlich wie die Bromäthylbasen von A. W. Hofmann [1]) mit Silberoxyd und Wasser zum Theil in Vinylbasen verwandelt werden. Nehmen wir hiernach für das Platindoppelsalz die Formel

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH \end{matrix} . N(C_{21}H_{22}NO_2)Cl + PtCl_2$$

an, so berechnet sich hieraus der procentische Platingehalt zu 17,4 pC.

Der in Weingeist lösliche stark alkalisch reagirende Theil der Base wurde mit Salzsäure und Wasser versetzt, dann mit Thierkohle zu entfärben versucht, was allerdings nicht vollkommen gelang, und die sich aus dem Filtrate abscheidenden Krystalle mit Platinchlorid gefällt.

Dieses Platindoppelsalz war nicht wie das ursprüngliche schön orangefarben, sondern mehr schmutzig gelb und färbte sich am Licht noch dunkler.

1) Jahresber. f. 1860, 344.

0,3390 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0,0580 Grm. Platin, entsprechend 17,11% Platin. Nach der bereits angegebenen Formel des Platindoppelsalzes berechnen sich 16,94% Platin.

0,5650 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0260 Grm. Wasser, entsprechend 4,60% Wasser.

Aus 1½ Mol. Wasser berechnen sich 4,42% Wasser, während das früher erhaltene Platindoppelsalz wasserfrei war.

Bei zwei Verbrennungen der auf beschriebene Weise erhaltenen Base fand ich einen geringeren Kohlenstoffgehalt, als sich aus der Formel berechnet.

Erst später gelang es mir, auch aus dieser Verbindung durch wiederholtes Auflösen in Weingeist und Fällen mit Aether die Base in schneeweissen Krystallen zu erhalten, wesshalb ich die Resultate der Analyse des unreinen Präparates nicht mittheile. Das aus der reinen Base durch Auflösen in Salzsäure und Ausfällen mit Platinchlorid erhaltene Doppelsalz war ebenso schön orangefarben, wie das früher beschriebene.

Wegen der leichten Veränderlichkeit der freien Base durch Silberoxyd schien deren Darstellung aus dem Sulfate durch Ausfällen der Schwefelsäure mit Barytwasser vortheilhafter.

Das Sulfat wurde desshalb mit einer kochend gesättigten Barytlösung zersetzt und die geringe Menge des überschüssigen Baryts durch wenige Blasen von Kohlensäure [1]) niedergeschlagen.

1) Ich leitete zu einer kleinen Probe von der Lösung der freien Base Kohlensäure. Nachdem die Lösung zur Verjagung

Die klare Lösung des freien Strychninoxäthylhydrats wurde eingedampft, in Weingeist gelöst und mit Aether ausgefällt.

Zunächst schlägt sich in geringer Menge ein brauner amorpher Körper nieder, der sich an der Wand des Gefässes fest ansetzt, so dass die fast völlig entfärbte Flüssigkeit klar abgegossen werden kann.

Auf weiteren Zusatz von Aether scheiden sich alsbald, besonders rasch beim Schütteln der Flüssigkeit blendend weisse zu kleinen Büscheln vereinte Krystalle der freien Base ab.

0,5465 Grm. dieser Krystalle verloren bei 110° 0,0570 Grm. Wasser, entsprechend 10,43% Wasser.

0,1973 Grm. hiervon wurden mit chromsaurem Blei, Kupferoxyd und vorgelegtem metallischen Kupfer verbrannt, dieselben ergaben

0,5050 Grm. Kohlensäure, entsprechend 69,80% Kohlenstoff, und 0,1300 Grm. Wasser, entsprechend 7,28% Wasserstoff.

Aus der Formel $C_{23}H_{28}N_2O_4$ berechnen sich in Procenten

---

der freien Kohlensäure eine Zeit lang gekocht wurde, stellte ich dieselbe auf einer Uhrschale in den Exsiccator.

Der Inhalt des Uhrglases war bis zum nächsten Morgen vollständig zu einer durchsichtigen rothen glasigen Masse erstarrt, welche auf Zusatz von Säure reichlich Kohlensäure entwickelte.

		Berechnet.	Gefunden.
C_{23}	= 276	69,7	69,80
H_{28}	= 28	7,07	7,28
N_2	= 28	7,07	—
O_4	= 64	16,16	—
	396	100,00	—
$2^1/_2$ Mol. Wasser	45	10,2	10,43
	441		

Das Strychnin verhält sich hiernach gegen salzsaures Aethylenoxyd analog dem Trimethylamin; indem es sich damit zu einer Ammoniumbase verbindet. Auch hierbei zeigt es sich, trotzdem dass es 2 At. Stickstoff enthält, als einsäurige Base. So lange die Structur des Strychnins nicht näher bekannt ist, lässt sich auch die nähere Constitution der Base nicht entwickeln, doch können wir nach Analogie mit dem Cholin folgende Formel annehmen:

$$\begin{matrix} CH_2 \,.\, OH \\ | \\ CH_2 \,.\, N(C_{21}H_{22}NO_2)Cl. \end{matrix}$$

Notiz über die physiologische Wirkung des Strychninoxäthylchlorids.

Methyl- und Aethylstrychnin-Verbindungen wirken dem Curare auffallend ähnlich, wie schon Professor Schroff in Wien im Jahre 1866 hinsichtlich des Methylstrychnins nachwies, was seitdem durch Brown und Fraser, durch Jolyet und An. Cahours bestätigt wurde.

Versuche mit Strychninoxäthylchlorid wurden im physiologischen Institute des Herrn Professor Vierordt ausgeführt und spreche ich Demselben für seine gütige Unterstützung meinen besten Dank aus.

Auf Grund dieser Versuche theile ich Folgendes mit:

Zur vollen schnellen Wirkung ist die subcutane Injection des Giftes nothwendig.

Mittelgrosse Frösche gehen bei Anwendung von 3 bis 4 Milligramm zu Grunde. Aber schon sehr viel kleinere Dosen lähmen die motorischen Nerven stunden-, ja tagelang vollständig, während die Muskeln bei directer Reizung durch Inductionsströme sich sehr kräftig contrahiren. Das Herz wird selbst bei lethalen Dosen nicht afficirt. Wenn bei nicht lethalen Dosen das Thier nach stunden- oder tagelangem Scheintod allmälig erwacht, so stellt sich häufig eine oft lang dauernde tetanische Steifheit ein. Die Reflexempfindlichkeit ist alsdann zugleich gesteigert, so dass Berührungen der Haut Krämpfe auslösen.

Ob hierbei Strychnin frei wird, wie Schroff bezüglich des Methylstrychnins vermuthet, kann ich nicht angeben.

Dass das bei diesen Versuchen angewandte Strychninoxäthylchlorid Spuren von Strychnin noch enthalten habe, ist sehr unwahrscheinlich, da die äusserste Grenze der Wahrnehmbarkeit durch den Geschmack bei einer Verdünnung von 1 Theil zu 7000 Th. Wasser erreicht schien.

Reines Strychnin schmeckt in 700,000 Th. Wasser gelöst noch deutlich bitter.

Das Strychninoxäthylchlorid schmeckt anfänglich süss und hat einen bitteren Nachgeschmack, bei sehr starker Verdünnung bemerkte ich nur den süssen Geschmack.

Ueber Sulfomaleïnsäure.

In gleicher Weise wie die Fumarsäure beim Kochen mit einer Lösung von neutralem schwefligsaurem Kali sulfofumarsaures Kali bildet [1]), geht unter denselben Bedingungen auch die Maleïnsäure eine Verbindung ein.

Ich habe die hierbei entstehende Säure näher untersucht und theile nachfolgende Resultate mit.

23,2 Grm. Maleïnsäure, welche durch Destillation aus Aepfelsäure erhalten wurden, kochte ich mit 110 CC. einer Lösung von neutralem schwefligsauren Kali (bereitet aus 100 Grm. CO_3K_2 in 400 CC. Wasser) mehrere Stunden lang in einer Retorte mit Rückflusskühler.

Die so erhaltene Flüssigkeit schied beim ruhigen Stehen farblose grosse, leidlich gut ausgebildete, doch nicht messbare Krystalle eines Kalisalzes von folgender Zusammensetzung aus.

Wasserbestimmung.

1,1910 Grm. lufttrockene Krystalle verloren bei 100° 0,1415 Grm. Wasser oder 11,8%.

0,4995 Grm. bei 100° getrocknetes Kalisalz gaben 0,3160 Grm. schwefelsaures Kali = 28,43% Kalium.

0,5015 Grm. bei 100° getrocknete Substanz wurden mit Kali und Salpeter geschmolzen und gaben 0,4412

1) Vgl. B. Credner, Inaugural-Dissertation. Tübing. 1869.

Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 12,08% Schwefel.

Das Salz war mithin durch directe Addition von $C_2H_2(COOH)_2 + K_2SO_3$ entstanden.

	Berechnet:		Gefunden:
C_4 =	48	17,52%	—
H_4 =	4	1,46 „	—
K_2 =	78	28,47 „	28,43%
S =	32	11,70 „	12,08 „
O_7 =	112	40,85 „	—
	274	100	
2 H_2O	36	11,6%	11,8%
	310		

Aus der sauer reagirenden Lösung dieses Salzes wurde durch Neutralisation mit kohlensaurem Kali das neutrale sulfomaleïnsaure Kali erhalten.

Neutrales sulfomaleïnsaures Kali.

Die Lösung dieses Salzes reagirt schwach alkalisch, beim langsamen Verdunsten an der Luft wurden daraus durchsichtige wasserhaltige Krystalle erhalten.

1,4010 Grm. derselben verloren erst bei 170° das Wasser vollständig und zwar

0,0810 Grm. oder 5,78%.

0,4430 Grm. des getrockneten Salzes gaben 0,3700 Grm. schwefelsaures Kali gleich 37,43% Kalium.

Die Formel des Salzes ist demnach $C_4H_3K_3SO_7 + H_2O$, wonach der Wassergehalt 5,46% und der Kaliumgehalt des trockenen Salzes 37,5% beträgt.

Beim Zusammenbringen des direct erhaltenen sauren Kalisalzes mit einer Bleizuckerlösung entstand ein gelb-

lich weisser schwerer Niederschlag, welcher beim Kochen krystallinisch wurde.

Durch Zerlegen dieses Niederschlages mit Schwefelwasserstoff wurde nicht die freie Sulfomaleïnsäure, sondern ein Kalisalz mit 1 Aeq. Kalium erhalten [1]).

Saures sulfomaleïnsaures Kali.

Das von Schwefelblei getrennte Filtrat wurde zur Verjagung des Schwefelwasserstoffes gekocht und mit Weingeist bedeckt, worauf bald kleine durchsichtige Krystalle des erwähnten Salzes ausgeschieden wurden. In concentrirter Lösung mit Weingeist vermischt, wird es als breiartige Masse gefällt, welche an der Luft erhärtet.

1,0135 Grm. des krystallisirten Salzes verloren bei 170° nur 0,0010 Grm. Wasser, das Salz war demnach wasserfrei.

0,5155 Grm. lieferten 0,1885 Grm. schwefelsaures Kali oder 16,39 % Kalium.

Der Formel $C_4 H_5 KSO_7$ entsprechen 16,52 % Kalium.

Beim Erhitzen auf dem Platinblech bläht sich das Salz ebenso wie das Schwefelcyanquecksilber zu einer sehr voluminösen Masse auf.

Neutrales sulfomaleïnsaures Bleioxyd.

Dieses Salz erhielt ich beim Fällen des sauren Kalisalzes (mit 1 Aeq. Kalium) mit Bleizuckerlösung.

In der Kälte gefällt bildet es einen voluminösen weissen Niederschlag, welcher beim Stehen oder Kochen

1) Der durch Bleizuckerlösung entstandene Niederschlag war also ein Bleikalidoppelsalz.

krystallinisch wird. Es ist in Wasser wenig löslich, leicht in Essigsäure.

Eine Bleibestimmung des bei 150° getrockneten Salzes ergab aus 0,4685 Grm. 0,4210 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, entsprechend 61,38 % Blei.

Die Formel $C_4 H_3 Pb_3 SO_7$ verlangt 61,43 % Blei. Das Salz, welches ich zu einer Wasserbestimmung verwandte, war wahrscheinlich nicht lufttrocken.

Es verloren 1,3595 Grm. bei 150° 0,3670 Grm. Wasser = 26,99 %.

Sulfomaleïnsaurer Baryt.

Barytsalze erzeugen in den Lösungen der sulfomaleinsauren Salze einen weissen pulvrigen Niederschlag, welcher in kaltem Wasser wenig, reichlicher in heissem Wasser löslich ist.

Das aus dem Kalisalze dargestellte Barytsalz wurde bei 130° getrocknet; 0,4525 Grm. hiervon lieferten 0,3925 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 51,01 % Baryum.

Die Formel $C_4 H_3 Ba_3 SO_7$ bedingt

	berechnet	gefunden
Baryum	51,31 %	51,01 %.

Kalksalze der Sulfomaleïnsäure.

Kohlensaurer Kalk sättigt die freie Sulfomaleinsäure nicht vollständig, es resultirt hierbei eine sauer reagirende Flüssigkeit, welche eingedampft selbst bei längerem Stehen nicht krystallisirt, sondern (besonders leicht in dünner Schichte) als feste durchsichtige Masse erstarrt. Durch Weingeist wird, es in verdünnter Lösung

als Pulver, welches von Weingeist getrennt leicht wieder zusammenklebt, in concentrirter Lösung als Syrup gefällt.

Es ist dies jedenfalls ein Salz mit 2 Aeq. Calcium, wie es die Sulfobernsteinsäure unter gleichen Bedingungen auch bildet.

Ein neutral reagirendes Kalksalz kann aus dem beschriebenen sauren Salze durch Neutralisation mit Kalkmilch und Ausfällen des überschüssigen Kalkes durch Kohlensäure erhalten werden.

Die concentrirte Lösung stand mehrere Wochen, ehe sich Krystalle gebildet hatten; die ganze Flüssigkeit erstarrte dann plötzlich, vielleicht durch den Einfluss einer strengen Kälte, zu einer festen Krystallmasse.

Ohne Zweifel wird diesem Salze die Formel

$$C_4 H_3 Ca_3 SO_7 + xH_2O$$

zukommen.

Sulfomaleïnsaures Silberoxyd.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das saure Kalisalz (mit 1 Aeq. Kalium) durch Ammoniak neutralisirt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt.

Das sulfomaleinsaure Silberoxyd stellt einen schweren in kaltem Wasser etwas, reichlich in heissem Wasser löslichen Niederschlag dar.

Es kann auf 100° erhitzt werden, ohne seine Farbe zu verändern; hierbei verliert es kein Wasser.

0,2190 Grm. gaben beim Fällen mit Salzsäure 0,1810 Grm. Chlorsilber, entsprechend 62,24 % Silber.

Es hat daher die Formel

$$C_3 H_3 Ag_3 SO_7$$

	berechnet	gefunden
Silber	62,43 %	62,24 %.

Nach obiger Darstellungsweise erhält man zwar ein reines Präparat, sie hat aber den Nachtheil, dass ein Theil des Silbersalzes verloren geht.

Das sulfomaleinsaure Silberoxyd ist in Salpetersäure leicht löslich, ohne durch Ammoniak wieder ausgefällt zu werden, mithin auch löslich in, bei obigem Verfahren sich bildenden, salpetersaurem Ammoniak.

Vielleicht wäre die Darstellung desselben aus der Barytverbindung durch Zersetzen mit salpetersaurem Silberoxyd vortheilhafter.

Sulfomaleïnsäure.

Die schon bei Gelegenheit der Bildung des sulfomaleïnsauren Kalkes erwähnte freie Sulfomaleïnsäure wurde durch Zerlegung des Silbersalzes mittelst Schwefelwasserstoff erhalten.

In der concentrirten Flüssigkeit setzten sich bei längerem Stehen unter der Luftpumpe undeutliche Krystalle ab.

Beim Schmelzen der Sulfomaleïnsäure oder ihrer Salze mit Kalihydrat liessen sich als Rückbildungsprodukte erwarten:

a) Maleïnsäure
b) Fumarsäure } durch Austreten von $SO_2 + H_2O$.
c) Bernsteinsäure „ „ „ SO_3.

Auf Aepfelsäure konnte wohl nicht gerechnet werden, da deren Alkalisalze beim Erhitzen mit überschüssigem Kalihydrat in Essigsäure und Oxalsäure zer-

setzt werden, ferner auch beim Erhitzen für sich unter Austreten von Wasser in fumarsaure Salze übergehen.

Der Versuch zeigte, dass wenn Sulfomaleïnsäure bis zum Schmelzen mit Kalihydrat erhitzt wird, nur Fumarsäure entsteht.

Ein Theil der Schmelze wurde mit Salzsäure gekocht, wobei sich reichlich schweflige Säure entwickelte; Schwefelsäure war in der Lösung nicht nachzuweisen, mithin hatte sich auch keine Bernsteinsäure gebildet.

Der übrige Theil der Schmelze wurde in Wasser gelöst, die schweflige Säure durch Schwefelsäure verjagt.

Beim Stehen der sauren Lösung schieden sich deutliche Krystalle aus, welche reine Fumarsäure waren. In Wasser gelöst gaben sie selbst in sehr verdünnter Lösung einen weissen Niederschlag von fumarsaurem Silberoxyd.

Das trockene Salz verpuffte beim Erhitzen mit Hinterlassung einer tief sammtschwarzen Kohle.

0,3315 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,2880 Grm. Chlorsilber oder 65,37 % Silber.

Das fumarsaure Silberoxyd $C_4 H_2 Ag_2 O_4$ enthält 65,45 % Silber.

Um die in der Mutterlauge enthaltene Fumarsäure noch zu gewinnen (nachdem die ausgeschiedenen Krystalle für sich gesammelt waren) neutralisirte ich die Flüssigkeit mit Ammoniak und trennte das fumarsaure Ammoniak von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniak durch Weingeist.

Aus der weingeistigen Lösung krystallisirt das fumarsaure Ammoniak in grossen durchsichtigen rhombischen Tafeln.

Sulfobernsteinsäure.

Diese Säure wurde nach der Methode von Fehling[1]) dargestellt, um sie mit den ihr isomeren Säuren der Sulfomaleïn- und der Sulfofumarsäure zu vergleichen.

Aus dem Kalksalze dieser Säure mit 2 Aeq. Ca erhielt ich durch Kochen mit Kalkmilch und Ausfällen des überschüssigen Kalkes durch Einleiten von Kohlensäure **neutralen sulfobernsteinsauren Kalk.**

Die Lösung dieses Salzes erstarrte ebenso wie die des neutralen sulfomaleïnsauren Kalkes erst nach mehrwöchentlichem Stehen zu einer harten Krystallmasse, nachdem ich einen Krystall des sulfomaleïnsauren Kalkes in die Flüssigkeit geworfen hatte.

Das neutrale sulfobernsteinsaure Kali, welches durch Kochen des Barytsalzes mit kohlensaurem Kali erhalten wurde, habe ich einer Wasserbestimmung unterworfen.

1,1110 Grm. enthielten 0,1645 Grm. oder 14,81 % Wasser.

3 Mol. Wasser entsprechen 14,75 %.

Durch Zersetzung des neutralen sulfobernsteinsauren Kalis mit salpetersaurem Silberoxyd erhielt ich einen weissen schweren Niederschlag von **sulfobernsteinsaurem**

---

1) Annal. Pharm. 38, 285; 49, 203.

Silberoxyd. Es ist schon in heissem Wasser reichlich, in stark verdünnter Salpetersäure, Ammoniak und salpetersaurem Ammoniak leicht löslich, wie ich mich durch Versuche überzeugte.

Das Silbersalz, aus reinem Alkalisalz dargestellt, ist ebenso beständig, wie das sulfomaleïnsaure Silberoxyd, enthält es dagegen überschüssiges Alkali, so wirkt das sich bildende Silberoxyd allerdings zersetzend auf das entstandene Silbersalz ein.

Wenn Fehling[1]) angiebt, dass sich der gebildete Niederschlag von sulfobernsteinsaurem Silberoxyd beim Auswaschen vollständig unter grüner Färbung zersetzt, so hat er kein reines Präparat in Händen gehabt.

Beim Schmelzen der Sulfobernsteinsäure mit Kali liessen sich dieselben Produkte, wie bei der Sulfomaleïn- und der Sulfofumarsäure erwarten.

Auch hier erhielt ich nach der bei der Sulfomaleïnsäure angegebenen Methode nur Fumarsäure, welche wiederum an dem Verhalten ihres Silbersalzes erkannt wurde.

Da der Gedanke nahe lag, dass die gebildete Fumarsäure erst als secundäres Zersetzungsprodukt aufgetreten und aus Aepfelsäure entstanden sei, so musste ich zur Bestätigung meiner Ansicht ein etwas abgeändertes Verfahren wählen.

Zu diesem Zwecke wurde sulfobernsteinsaures Kali längere Zeit in constanter möglichst concentrirter Kalilösung gekocht.

Die Flüssigkeit entwickelte beim Versetzen mit

---

1) Gmelin Handb. d. Chemie Bd. II. S. 273.

Schwefelsäure ebenfalls schweflige Säure, sie wurde darauf stark eingeengt und mit verdünntem Weingeist ausgezogen.

Nach dem Verjagen des Weingeistes wurde der Rückstand in Wasser gelöst und mit Chlorbaryum versetzt. Hierbei entstand ein Niederschlag, welcher, ausser Schwefelsäure, Oxalsäure enthielt, in dem Filtrate liess sich Essigsäure nachweisen; beide sind wohl als Zersetzungsprodukte der Aepfelsäure aufgetreten.

Das mit Chlorbaryum versetzte Filtrat schied beim Verdampfen sehr harte gelblichweisse Krystalle ab, welche nicht mehr in Wasser löslich schienen.

Ich habe dieselben auf 120 bis 130° erhitzt, wobei sie kein Wasser verloren.

0,1955 Grm. dieses Salzes ergaben 0,1560 Grm. schwefelsauren Baryt oder 46,8 % Baryum.

Die erwähnten Krystalle waren das Barytsalz einer Sulfosäure und verhielten sich dem sulfoessigsauren Baryt durchaus gleich. Der sulfoessigsaure Baryt verliert die Hälfte seines Krystallwassers erst bei 150°, die andere Hälfte bei 250°. Der Formel $C_2 H_2 Ba_2 SO_5 + H_2O$ entsprechen 46,75 % Baryum, womit auch das Resultat meiner Analyse übereinstimmt.

Vergleichen wir nun die Salze der Bernstein-, Maleïn- und Fumarsulfosäure unter einander, so finden wir bei den neutralen Kalisalzen der beiden letzten Säuren einen Krystallwassergehalt von 1 Mol., bei dem der Sulfobernsteinsäure von 3 Mol.

Das basische Bleisalz der Sulfofumarsäure, entstanden durch Neutralisation der freien Säure mit Ammoniak und Fällen mit Bleizuckerlösung, enthält nach Credner 5 Aeq. Blei.

Fehling hat durch Versetzen der Sulfobernsteinsäure mit soviel Ammoniak, dass die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagirte, ein basisches Bleisalz mit 4 Aeq. Blei erhalten.

Der Grund dieser Verschiedenheit liegt wohl nur in der stärkeren oder schwächeren Abstumpfung der freien Säure durch Ammoniak. Nach Fehling's Angabe wird dem Bleisalze mit 4 Aeq. Blei durch Kochen mit Essigsäure 1 Aeq. Blei entzogen, was wohl zu dieser Annahme berechtigt.

Credner[1]) nahm auf Grund der Verschiedenheit der Blei- und Silbersalze der Sulfofumarsäure und Sulfobernsteinsäure an, dass beide Säuren nur isomer seien.

Nachdem es mir gelungen ist, entgegen der irrigen

1) Inaugural-Dissertation, Tüb. 1869.

Angabe Fehling's, auch das Silbersalz der Sulfobernsteinsäure darzustellen, und ich dasselbe in seinem Verhalten den Silbersalzen der Sulfomaleïn- und Sulfofumarsäure als absolut gleich charakterisirt habe, finde ich keinen wesentlichen Grund mehr für Credner's Ansicht, sondern halte die drei Säuren Sulfomaleïnsäure, Sulfofumarsäure und Sulfobernsteinsäure für identisch und kommt denselben die Constitutionsformel

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH \,.\, SO_3 \,.\, OH \\ | \\ COOH \end{array}$$

gemeinsam zu.

Für die mir während meiner Studienzeit in Tübingen, sowie besonders bei der vorliegenden Arbeit, von Seiten des Herrn Prof. Strecker zu Theil gewordenen werthvollen Hülfe, spreche ich meinem hochverehrten Lehrer meinen wärmsten Dank aus.

Der Verfasser.